

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 02 F 1/133  
C 08 G 73/10

識別記号

1 2 1  
1 0 1

庁内整理番号

7370-2H  
2102-4J

④ 公開 昭和61年(1986)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液晶表示素子

⑰ 特 願 昭59-170208

⑱ 出 願 昭59(1984)8月15日

⑲ 発 明 者 向 當 宜 昭 市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社高分子  
研究所内

⑲ 発 明 者 阿 部 豊 彦 市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社高分子  
研究所内

⑲ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

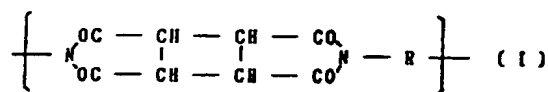
明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

1. 液晶の配向制御膜並びに絶縁膜として実質的に式(1)

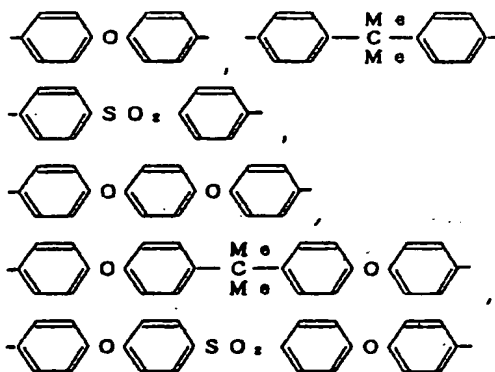
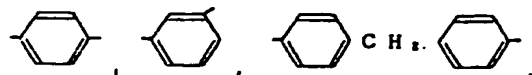


(但しRは2価の芳香族炭化水素基を表す)

で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂を主材とする事の特徴とする液晶表示素子

2. ポリイミド樹脂を構成する繰り返し単位の少なくとも90mol %が式(1)の構成単位からなる事の特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液晶表示素子

3. 芳香族炭化水素基Rが



の1種若しくは2種以上から選ばれる事の特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の液晶表示素子

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、平行配列型液晶表示素子の電極板の改良に関するものであり、更に、詳しくは着色が殆どなく透明性に優れ、且つ耐熱性、耐薬品性に優れた特定のポリイミド樹脂よりなる液晶配向膜を使用した液晶表示素子に関するもの

である。

#### (ロ) 従来の技術

従来、液晶の光学的利用による液晶表示素子の省力化、ポータブル化については、誘電異方性を持つネマチック液晶を使用し電場をかける事によるダイナミック・スキヤタリング (Dynamic Scattering) 効果を利用したDS型液晶表示素子が使用されていた。

然し、より作動電圧が低く、表示機能向上が可能なツイステッドネマチック (Twisted Nematic) 液晶表示素子 (TN型表示素子) に置換されて来ている。このTN型液晶表示素子は、作動原理上及び表示機能向上の為に液晶分子をホモジニアス (平行) に、均一に配向する事が重要である。

液晶に初期配向を与える手段としては電極基板のラビング処理、界面活性剤塗布、酸化珪素等の斜蒸着、有機高分子膜処理等がなされて来た。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

これらの方法に比し、液晶に初期配向を与える手段として有機高分子を液晶配向膜として使用する方法は、その耐久性の面から利点が多い。

然るに、従来からあるポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等の液晶配向膜は、ラビング処理後の耐熱性が低く、液晶表示素子組立時の加熱や封着封止剤の影響により配向性が不均一となる。又、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂等の液晶配向膜は、液晶分子の配向性、透明度及び直流電圧印可時の特性が劣り、何れも実用上今一步の改善が望まれていた。

以上の欠点の改善の為、最近ポリイミド樹脂からなる液晶表示素子が提案されている。例えば、特公昭55-10180号公報に記載されているピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの縮合により得られる全芳香族ポリイミド樹脂は液晶の初期配向に於ける均一性が優れ、溶剤に不溶で高い耐熱性を有する為、ラビング処理後の耐熱性が高く、液晶表示素子組立時の加熱や封着封止剤の影響を全く受けず、液晶表

然し、ラビングによる配向処理では完全な配向は得られず、均一性が不足する為、面積が1cm以上の液晶表示素子では、液晶表示素子全体にわたる均一な電気光学的応答を示すようにする事が困難であり、又電極面の研磨に大きな力を必要とする為、作業上の困難性がある等の欠点がある。

界面活性剤を併用して電極基板をラビングする方法は、界面活性剤が液晶の劣化を引き起こし、更に電界の印可を続けると界面活性剤の分解、変質が起こり、液晶の配向を損なう等の欠点がある。

酸化珪素等の斜蒸着は、基板上に厚さ500~3000Åの透明電極がある為、この電極側端部が陰となって斜蒸着されない部分が発生し、電極側端部に配向の乱れが生じ、表示機能が悪化する。

又、大型液晶表示素子の作製が困難であり、一枚の基板から多くの液晶表示素子を作製する事が難しく、連続方式が採用出来ない等の欠点がある。

更に、使用する液晶の種類によって配向に大きな差があり、各種液晶を混合して使用する場合には問題が多い。

示素子中の液晶物質が長期間安定して存在する。

従って、全芳香族ポリイミド樹脂は、液晶の配向の均一性及び耐久性の点からみて、極めて優れた材料ではある。

然し、この全芳香族ポリイミド樹脂は、濃い琥珀色に着色しており、液晶配向膜として使用した場合には、液晶表示素子が褐色味を帯び光の透過率が低下する為、液晶表示素子のコントラストが低下する等の欠点がある。近年、特に液晶表示素子画面の緻密化或いはカラー化等の高品質化が要求されるに至り、この液晶配向膜自体の着色及び光の透過率の低下が大問題となり、全芳香族ポリイミド樹脂の使用が不可能となる場合も生じている。

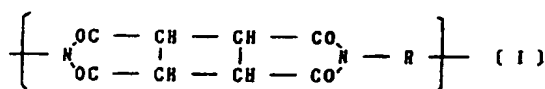
この着色を低減する為に、ポリイミド樹脂製造原料を極度に精製する試みが為されているが、その効果は殆ど見られないのが現状である。

又、この着色を低減する方法の1つとして、脂肪族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの縮合によりポリイミド樹脂を製造すると、比

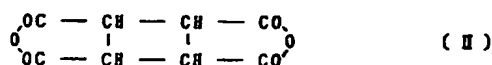
較的着色が少なく、透明性の良いポリイミド樹脂が得られる事も知られている。然し、このような脂肪族ポリイミド樹脂は、耐熱性が極端に低下する一方、極性の有機溶媒にも溶解するようになり、液晶配向膜として使用した場合、ポリイミド樹脂の特徴である液晶の配向の均一性及び耐久性の点に問題が生ずるようになる。

## (二) 問題点を解決するための手段

本発明者等は、上記液晶表示素子の欠点を改善すべく研究を重ねた結果、實質的に式(Ⅰ)の繰り返し単位からなるポリイミド樹脂を液晶配向膜及び絶縁膜として使用すると、高品質の液晶表示素子が得られる事を見出し本発明を完成するに至った。



(但し R は 2 価の芳香族炭化水素基を表す)

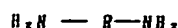


る構成単位の少なくとも 90 mol % 以上が式(Ⅰ)で表されるポリイミド樹脂よりなる液晶の配向膜及び絶縁膜を使用した高品質の液晶表示素子を提供するものである。

本発明の式(Ⅰ)に示す構成単位からなるポリイミド樹脂が着色が殆どなく、透明性に極めて優れ、且つ耐熱性、耐薬品性に優れる事については、既に、特許出願(特願昭58-114933号)を行っている

本発明で使用するポリイミド樹脂は着色が殆どなく、透明性に極めて優れている他、通常の脂肪族ポリイミド樹脂とは異なり、極めて高い耐熱性をも兼ね備えている。更に、有機溶剤、酸、アルカリ等多くの薬品に侵され難く優れた耐薬品性も有している。而も、従来の全芳香族ポリイミド樹脂と同様に液晶の配向の均一性及び耐久性にも優れている為、多層構造の液晶表示素子素材として最適である。

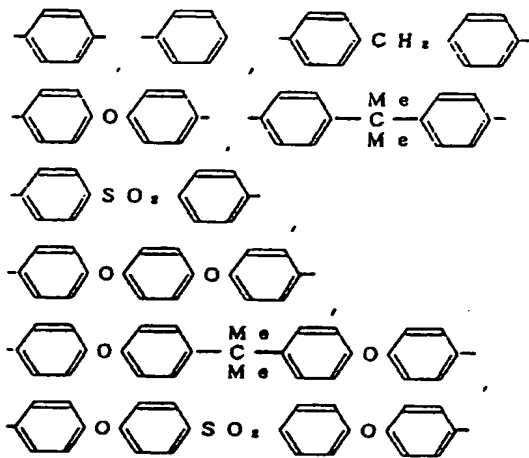
本発明のポリイミド樹脂に使用されるテトラカルボン酸二無水物は、少なくとも 90 mol % が式



(Ⅲ)

(但し R は式(Ⅰ)と同一)

ここで 2 価の芳香族炭化水素基 R としては、



の 1 種若しくは 2 種以上から選ぶ事が出来る。

即ち、本発明は、實質的に式(Ⅱ)のシクロブタン-1,2:3,4-テトラカルボン酸二無水物と式(Ⅲ)で表される芳香族ジアミンとを重合してポリアミック酸を得、次いで脱水閉環して得られ

(Ⅱ)のシクロブタン-1,2:3,4-テトラカルボン酸二無水物である事が好ましいが、高い透明性と耐熱性を損わない限りに於いては、その一部を他のテトラカルボン酸二無水物、例えば、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の如き芳香族テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物の如き脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を使用する事は何ら差支えない。

本発明に於いて使用される式(Ⅲ)で表される芳香族ジアミンは、本発明の目的を損わない限り、特に限定されるものではない。その代表的な例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスル

ホン、2,2 -ビス (4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン等が挙げられる。

これらの芳香族ジアミンは、少なくとも90mol %使用されるが一種に限定されるものではなく、二種以上を使用してもかまわない。更に、本発明の液晶配向膜を使用した液晶素子の用途に応じ、少なくとも90mol %使用される芳香族ジアミンの一部を、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン等で置換して使用する事も何等支えない。

重合溶媒としては、生成するポリアミック酸を溶解するものであれば特に限定されるものではない。代表的な例としては、N,N -ジメチルホルムアミド、N,N -ジメチルアセトアミド、N -メチルピロリドン、N -メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホラン、ヘキサメチルホスホルアミド、ブチロラクトン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても良く、又混合して使用してもかまわない。更にポリアミック酸を溶解しない溶剤であっても、ポリアミック酸を溶解させ得る範囲

内で、これを上記溶媒に加えて使用しても何んら差支えない。

本発明のポリイミド樹脂の製造に於いては、式(II)のシクロブタン-1,2 :3,4-テトラカルボン酸二無水物と式(III)で表される芳香族ジアミンのモル比は0.5~2、好ましくは、0.9~1.1の任意のモル比で縮合させる事が出来る。通常の縮合反応と同様、これら二成分のモル比が1に近いほど生成するポリアミック酸の分子量は大きくなる。

ポリアミック酸生成のための縮合反応の反応温度は-20℃~150℃の任意の温度を選択出来るが、特に-5℃~100℃が好ましい。

生成ポリアミック酸溶液を、例えば酸化インジウム等の透明電極が選択的に被着されたガラス、或いはプラスチックフィルム等の基板に塗布後、溶媒を除去し、ポリアミック酸を脱水閉環する事により、基板上に均一なポリイミド樹脂を形成する事が出来る。

塗布方法は、浸漬、塗布、印刷、吹付け等の方

法が採用出来、特に限定する必要はない。

又、ポリアミック酸溶液を基板に塗布後、ポリイミド樹脂に転化するには、通常加熱による脱水閉環方法がとられる。この加熱脱水閉環温度は、150℃~400℃の任意の温度を選択出来る。脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが、30秒~10時間好ましくは5分~5時間が適当である。又、ポリアミック酸をポリイミド樹脂に転化する他の方法として、脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環する方法もとれる。これらの方法については、通常のポリイミド樹脂製造に於いて使用される公知の方法をそのまま採用出来、特に条件等に制限はない。

本発明に於いて、一層強固な配向膜を得る為にエポキシ系及びアミノシラン系カップリング剤等の併用も可能である。これらの使用に際して、カップリング剤をポリアミック酸溶液中に混合して塗膜を形成しても良く、更にカップリング剤の膜を形成した上に塗膜を形成しても良い。

このようにして形成された塗膜は、塗膜表面を

ラビング処理する事により、極めて良質のホモジニアス配向を示す液晶配向膜となる。

#### (ホ) 実施例

2,2 -ビス (4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン14.4gをN,N -ジメチルホルムアミド202mlに加え、攪拌して均一溶液とした後、シクロブタン-1,2 :3,4-テトラカルボン酸二無水物6.9gを加え、室温で6時間攪拌を続けたところ、薄く茶色味を帯た粘稠な液体となった。

この溶液をN,N -ジメチルホルムアミドで濃度7%に希釈後、所定のバターンの電極が形成されたガラス基板上全面にスピナーで塗布し、更に200℃で1時間加熱し溶媒の除去及びポリアミック酸の脱水閉環を行い、0.5~1μmの塗膜を形成した。この膜の表面をラビングにより配向処理を行い、2枚の電極基板間に正の誘電異方性を持つビフェニル系のネマチック液晶を注入し周囲をエポキシ系接着剤で封止する。この方法により製造した液晶表示素子は、非常に透明性に優れ、且つ

ネサパターンの目立たない高品質のもので、液晶の配向性は良好であり、又使用したポリイミド樹脂とガラス基板との密着性が良く、接触する液晶と化学的に安定であり、エポキシ接着剤による悪影響もなく、長時間安定であった。

(へ) 本発明の効果

実質的に式(1)の繰り返し単位からなるポリイミド樹脂をラビング処理し、液晶配向膜として使用すると、液晶の配向の均一性及び耐久性に極めて優れ、且つ着色が殆どなく極めて透明性に優れたネサパターンの目立たない高品質の液晶表示素子が得られる。

又、透明性、電気絶縁性に優れる為、基板の電極面の絶縁膜ともなり、液晶表示装置の透明度、耐直流性が向上する。

更に、液晶配向膜は接触する液晶とは化学的に安定であり、エポキシ樹脂等の接着剤による悪影響もなく、長時間安定であり、液晶配向膜とガラス等の基板との密着性も良好である。